

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-43969

(43)公開日 平成5年(1993)2月23日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 2 C 19/03	A	8928-4K		
5/00		8222-4K		
9/00		6919-4K		
22/00		6919-4K		
28/00		6919-4K		

審査請求 未請求 請求項の数10(全 10 頁)

(21)出願番号	特願平3-317573	(71)出願人	591228719 ジョンソン・サービス・カンパニー アメリカ合衆国、ウイスコンシン・53201、 ミルウォーキー、ノース・グリーン・ベ イ・アベニュー・5757
(22)出願日	平成3年(1991)11月5日	(72)発明者	デビット・エヌ・アブジュダン・ザ・セカ ンド アメリカ合衆国、ウイスコンシン・53005、 ブルックフィールド、ビルグリム・ロー ド・3220
(31)優先権主張番号	6 0 9 3 7 7	(74)代理人	弁理士 川口 義雄 (外3名)
(32)優先日	1990年11月5日		
(33)優先権主張国	米国(US)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高変態温度形状記憶合金

(57)【要約】 (修正有)

【構成】本質的に、一般式：

$M_A T i (100-A-B) X_B$

〔式中、Mはジルコニウム及びハフニウム以外の金属であり、Aは30-51原子%であり、Bは0.1-50原子%であり、XはHfまたはHfとZrの混合物であり、但し、

(a) Zrの量は合金の約25原子%を超えず；

(b) Hfの量は少なくとも0.1原子%であり；

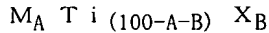
(c) A+Bの和は80原子%以下である〕の組成物からなる。

【効果】上記合金から形成した物品は高い変態温度を有し、熱間加及び冷間加工して、ばね及びワイヤーのような物品が作成できる。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 本質的に、一般式：



〔式中、Mはジルコニウム及びハフニウム以外の金属であり、Aは50原子%より大きく51原子%までであり、Bは4から49原子%であり、XはHfまたはHfとZrの混合物であり、但し、

(a) Zrの量は合金の約25原子%を超えず；

(b) Hfの量は少なくとも0.1原子%であり；

(c) A+Bの和は80原子%以下である〕の組成物からなるチタンベースの合金。

【請求項 2】 Mがニッケル、並びに、銅、金、白金、鉄、マンガン、バナジウム、アルミニウム、パラジウム、錫及びコバルトからなる群から選択される1種以上の元素である請求項 1 に記載の合金。

【請求項 3】 Bが4から40原子%の範囲であり、ジルコニウムの量が前記合金の約10原子%を超えない請求項 1 または 2 に記載の合金。

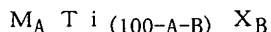
【請求項 4】 Mが本質的にNiである請求項 1、2 または 3 に記載の合金。

【請求項 5】 Bが5から25原子%の範囲である請求項 1、2、3 または 4 に記載の合金。

【請求項 6】 少なくとも0.1原子%の量、チタンがハフニウムで置換されており、記憶付与熱処理にかけてあるニッケル-チタンベースの形状記憶合金から作られた物品。

【請求項 7】 前記物品が、 $A_f$  が少なくとも約110℃、 $M_s$  が少なくとも約80℃の casting、完全焼きなまし遷移温度を有し、前記合金を冷間加工し、次に熱処理して予定の形状を記憶させてある請求項 6 に記載の物品。

【請求項 8】 本質的に、一般式：



〔式中、Mはジルコニウム及びハフニウム以外の金属であり、Aは30から51原子%までであり、Bは0.1から50原子%であり、XはHfまたはHfとZrの混合物であり、但し、

(a) Zrの量は合金の約25原子%を超えず；

(b) Hfの量は少なくとも0.1原子%であり；

(c) A+Bの和は80原子%以下である〕の組成物からなる合金から作られた請求項 6 または 7 に記載の物品。

【請求項 9】 物品が板ばね、コイルばねまたはワイヤーである請求項 6、7 または 8 に記載の物品。

【請求項 10】 少なくとも0.1原子%の量、チタンがハフニウムで置換されているチタンベースの形状記憶合金を作成し；合金をその再結晶温度を超える温度で熱間加工し；合金を冷間加工し；合金を所望の形状に成形し；そして前記合金に所望の形状の形状記憶を付与して物品を形成するステップから成り、 $A_f$  が少なくとも約

2

110℃、 $M_s$  が少なくとも約80℃の casting 遷移温度域を物品が有するように形状記憶を付与する、形状記憶特性を有するチタン-ハフニウムベースの合金からなる物品の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、形状記憶合金 (SMA)、より詳細にはニッケル-チタンベースの形状記憶合金に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 形状記憶を有する合金から作られる物品は低温で原型から変形させることができる。熱をかけると、物品は原型に戻る。従って、物品は元の形状を「覚えている」。

【0003】 例えば、形状記憶特性を有するニッケル-チタン合金では、温度変化により合金はオーステナイト状態からマルテンサイト状態へと可逆的に変態する。この変態はよく熱弾性型変態と呼ばれる。Ni-Ti合金のオーステナイト相とマルテンサイト相との可逆的な変態は、具体的な合金に特定の2つの異なる温度域で起こる。合金が冷えるにつれ、温度 ( $M_s$ ) に達するとマルテンサイト相の形成が始まり、さらに低い温度 ( $M_f$ ) で変態が終了する。再加熱し、温度 ( $A_s$ ) に達するとオーステナイト相の形成が始まり、次いで温度 ( $A_f$ ) でオーステナイト相への変化が完了する。マルテンサイト状態で、合金は容易に変形できる。変形した合金に十分な熱をかけると、オーステナイト状態に戻り、原型に復帰する。

【0004】 形状記憶を有し得るチタンベース及びニッケル-チタンベースの合金は広く知られている。例えば、1965年3月23日発行のBuehlerの米国特許第3,174,851号明細書及び1974年8月27日発行のDonkerslootらの米国特許第3,832,243号明細書を参照のこと。形状記憶特性を有したニッケル及びチタンをベースとする市販可能な合金が機械装置で広範な用途に有用であることが示されている。

【0005】 1983年11月1日発行のAlbrechtらの米国特許第4,412,872号明細書は、Ni-Tiをベースとする記憶合金の $M_s$ 温度は、理論的理由からは80℃を超えることはなく、実際の例では通常50℃を超えないことを示している。従って、従来のニッケル-チタン合金は高温での用途、例えば約80℃ (176°F) を超える $M_s$  温度を必要とする加熱、換気及びエアコンの用途への使用には適さない。

【0006】 ニッケル-チタンベースの合金は改良されて種々の特性が得られている。例えば、ニッケルの代わりに金、白金及び/またはパラジウムを使用すると、より高い遷移が得られることが知られている。Lindquist、"Structure and Transformation Behavior of Martensitic Ti-(Ni, Pd) and Ti-(Ni, Pt) Alloys"、イ

リノイ大学学位論文、及びWu, Interstitial Ordering and Martensitic Transformation of Titanium-Nickel-Gold Alloys、イリノイ大学、Urbana-Champaign、1986を参照のこと。しかし、これらの元素を添加すると三元合金は非常に高価なものになる。1989年9月12日発行のTuominenらの米国特許第4,865,663号明細書は、ニッケル、チタン、パラジウム及びホウ素を含有する高温形状記憶合金を開示している。1988年7月26日発行のNennoらの米国特許第4,759,906号明細書は、40-60原子%のTi、0.001-18原子%のCrを含み、残部がPdである高温形状記憶合金を開示している。1974年8月27日発行のDonkerslootらの米国特許第3,832,243号明細書は、Ni<sub>5</sub>Ti<sub>4</sub>Zrを含む種々のNi-Ti形状記憶合金を記載している。

【0007】慣用のニッケル-チタン合金に種々の他の元素を添加することが知られている。例えば、さまざまな理由から鉄、銅、ニオブ及びバナジウムが各々添加物として示唆されている。次のものを参照のこと：1986年1月21日発行のHarrisonの米国特許第4,565,589号明細書（36-44.75原子%のニッケル、44.5-50原子%チタン、残部銅からなる低M<sub>s</sub>合金を開示）；1982年6月29日発行のHarrisonの米国特許4,337,090号明細書；及び1985年3月19日発行のQuinの米国特許第4,505,767号明細書。Meltonらの米国特許第4,144,057号明細書は、本質的に23-55重量%のニッケル、40-46.5重量%のチタン及び0.5-30重量%の銅の、残部が0.1-5重量%のアルミニウム、ジルコニウム、コバルト、クロム及び鉄である混合物からなる形状記憶合金を開示している。

【0008】2報のソ連の論文は、従来のニッケル-チタンベースの合金に対する種々の元素の作用を論じている。“Calculation of Influence of Alloying on the Characteristics of the Martensitic Transformation in Ti-Ni” (D.B. Chernov, 1982) は、実験的相状態図を使用し、経験法を基にして約32の元素のニッケル及びチタンとの相互作用を計算した研究結果を示している。もう一方のソ連の論文は“Martensitic Transformation in Alloyed Nickel-Titanium” (1986) という標題で、遷移元素と合金にしたニッケル-チタン合金の構造変態のX線回折研究の結果を示している。論文では、チタンをジルコニウム及びハフニウムで置き換えると、Ni-Tiのマルテンサイト変態は保持されるが、M<sub>s</sub>温度が非常に低下することが開示されている。開示された合金の組成はNi<sub>50.5</sub>Ti<sub>46</sub>Hf<sub>3.5</sub>である。

【0009】形状記憶合金の多くの製法が知られている。例えば、1989年11月21日発行のThomaらの米国特許第4,881,981号明細書は形状記憶合金の製法に関する。この方法は、内部応力レベルを高

めるステップ、部材を所望の形に成形するステップ、及び選択した記憶付与温度で部材を熱処理するステップを含んでいる。他の加工方法は、1981年12月8日発行のWangらの米国特許第4,304,613号明細書及び1983年1月12日発行の米国特許第4,310,354号明細書に教示されている。

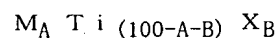
【0010】1989年2月28日発行のDonachieらの米国特許第4,808,225号明細書は、Fountainらの方法と同様であるが、少なくとも5重量%の1つ以上の反応性元素例えばチタン、アルミニウム、ハフニウム、ニオブ、タンタル、バナジウム及びジルコニウムを有する金属粉末を提供するステップを含む方法を開示している。この粉末を本質的に完全に濃密な形状に固め、次に固めた形状の局部を徐々に融解し、固化して延性の改良された製品を製造する。少なくとも45重量%のニッケル及び少なくとも30重量%のチタンを含有するニッケル-チタン合金が好ましい。これらの公知の加工方法のいずれも高温での用途に使用できるNi-Ti合金は提供しない。

【0011】本発明は従来技術の問題点や欠点に対処し、良好な強度特性を有し、市販の高温SMAより経済的な高変態温度形状記憶合金を提供する。

#### 【0012】

【課題を解決するための手段】本発明の高変態温度形状記憶チタンベース合金では、チタンがハフニウムまたはハフニウムとジルコニウムで置換されている。本発明のニッケル含量の高い合金は、少なくとも4原子%のハフニウムまたはハフニウムとジルコニウムを含有し、ハフニウム量は合金の少なくとも1原子%であるのが好ましい。ニッケル量が50原子%未満、詳細には49.9原子%未満の本発明合金では、少なくとも0.1原子%、好ましくは少なくとも0.5原子%の量、チタンがハフニウムまたはハフニウムとジルコニウムで置換されている。従来技術の教示とは対照的に、ニッケル-チタン合金にハフニウムを加えると、合金の十分な成形性特性を保持したまま、変態温度が上昇し、強度が高まり、有用な物品に成形できる。このような合金のA<sub>f</sub>は少なくとも約110℃、好ましくは160℃、特に110-500℃であり、対応のM<sub>s</sub>は少なくとも約80℃、特に80-400℃である。本発明合金形成法と共に高温での用途に有用な本発明合金から形成した物品も提供する。

#### 【0013】本発明合金は一般式：



【式中、Mはジルコニウム及びハフニウム以外の金属、特にニッケル、銅、金、白金、鉄、マンガン、バナジウム、アルミニウム、パラジウム、錫及びコバルトから選択した1つ以上の元素である】で表すことができる。Aは30から51原子%であり、Bは0.1から50原子%であり、XはHfまたはHfとZrの混合物である

が、但し、Zr量は合金の25原子%を超えず、Hf量は少なくとも0.1原子%であり、A+Bの合計は80以下である。Aが50より大きく51までの合金で最適の性能を得るためには、Bは好ましくは少なくとも4原子%、好ましくは4から49原子%であり、合金は少なくとも1原子%のHfを含有している。

【0014】Ni-Tiは最も広く使われているチタンベースの二元合金であるが、本発明のチタンベースの合金ではニッケルの代わりに上記のような他の金属も使用できる。従って、本発明の高温チタンベース形状記憶合金は本質的に、約30から51原子%の1種以上の金属、好ましくはニッケル、銅、金、白金、鉄、マンガ  
ン、バナジウム、アルミニウム、パラジウム、錫及びコ  
バルトから成る群から選択される1種以上の元素、約  
0.1から50原子%のハフニウムまたはハフニウムと  
ジルコニウムの混合物から選択される第二成分（但し、  
ジルコニウムの量は合金の約25原子%を超えず、好ま  
しくは10原子%を超えない）からなり得、残部はチタ  
ンであるが、チタン量は合金の少なくとも約20原子%  
である。ある種のSME物品例えば高温ばね、ワイヤー  
及びアクチュエータの形成には、Niは単独でも、1種  
以上の前記の他の金属と合わせても、より狭い域である  
42から50原子%またはさらに48から50原子%で  
あるのが好ましい。HfまたはHf-Zrのこれに匹敵  
する域は0.1から40原子%、0.5から25原子  
%、またはさらに5から25原子%である。例えば、よ  
り少量の0.5から8原子%のHfまたはHf-Zr  
は、延性を限定することなく、用途によっては十分な形  
状記憶作用を提供できる。

【0015】本発明Ni-Ti合金に含まれるハフニウムの量は好ましくは約3.5から50重量%であり、さらに狭くは3.5から40原子%、8から25原子%、及び4から20原子%である。実際に、1原子%のHfでは得られたNi-Ti-Hf合金の変態温度がNi-Tiをベースとする合金より低くなることが発見されている。一方、約20から50原子%のHfは合金を脆くする傾向にある。

【0016】一般に、本発明の好ましい合金は、Niが50原子%未満であるTi-Ni二元合金のチタン(Ti)をハフニウム(Hf)で置換することにより形成される。好適な元の二元合金はNi<sub>49</sub>Ti<sub>51</sub>であり、この二元合金は最も高い公知の変態温度を有している。本発明のこれらの合金に含まれているチタンの量は使用するハフニウムの量により変化する。これらの合金中のハフニウム量は好ましくは約0.1から49原子%、より好ましくは約0.1から25原子%、特に約0.1から20原子%である。

【0017】本発明の合金組成物は出発物質として実質的に(99.7%)純粋なハフニウムを使用して形成すると好ましい。しかし、ジルコニウムとハフニウムは天

然では一緒に生じ、分離が最も難しい元素の2つである。精製したハフニウムでも5重量%までのジルコニウム(Zr)を含有することがあり、一般に約2から3重量%のジルコニウムを含んでいる。

【0018】ハフニウムを目的に応じてNi-Ti-Zr合金に加えて、本発明の利点を得ることもできる。しかし、Zr含量が多すぎると、所望の高変態温度域を得るためにNi-Ti二元合金に加えるHf及びZrの総量が合金の延性を低下させる傾向がある。図7に示すように、本質的に純粋なHfで置換した合金に比べ、Zrのみで置換すると変態温度がかなり低下した合金が生じる。匹敵する変態温度を得るために必要な量のZrでは合金が非常に脆くなる傾向がある。一方、同じ温度を得るために必要なHf量はより少なく、このような望ましくない作用を生じる傾向はない。例えば、図7を参照すると、140℃の変態温度を得るためには、合金を脆くする傾向のある約8原子%のZrが必要である。一方、約5原子%のHfでも同じ140℃の変態温度が得られるが、この合金はより加工能が高く、物品への加工が容易である。

【0019】本発明合金は、慣用法例えば真空アーク融解、真空誘導融解、プラズマ融解、電子ビーム融解等で製造する。次に、鑄造し最終産物を種々の熱間及び/または冷間加工、焼きなまし及び熱処理にかけて合金に形状記憶作用(SME)を付与する。このような手順の例には、1989年11月21日発行の米国特許第4,881,981号明細書に開示の形状記憶合金部材の製法がある。

【0020】使用する具体的な処理手順は所望の特定エレメントの特性により変わる。このようなエレメントはワイヤー、板ばね、コイルばね、及び他の有用な工業用形状例えばダンパーバルブアクチュエータの形であつてよい。冷間加工の相対量は合金の組成により大きく変わることを見ると、リーフスプリング等の物品は合金を約5から30%の断面積減少率(reduction in area)で冷間加工し、ついで熱処理して所望の形状への記憶を付与することによって形成できる。本発明物品は好ましくは、A<sub>f</sub>が少なくとも約110℃、M<sub>s</sub>が少なくとも約80℃の鑄放し(as-cast)、完全焼きなまし(fully-annealed)遷移温度を有している。

【0021】本発明の形状記憶作用ワイヤーの好ましい形成法は次の通りである。Hfが不可避不純物として5重量%までのZrを含有しているNi-Ti-Hfインゴットを先ず形成する。インゴットを典型的には少なくとも800℃の温度で数回(例えば5回以上)、各回小さい、例えば5-15%の断面積減少率で熱間加工する。次に、合金表面をきれいにしてから、例えば少なくとも800℃の温度で、少なくとも10分間の短い焼きなましステップを行う。次に、1回以上の冷間加工ステップの後には応力除去焼きなましを行う一連の冷間加工

圧下ステップを実施する。各冷間加工ステップで断面積はさらに約3-30%減少する。最後の冷間加工ステップの後、例えば少なくとも600℃の温度で1時間のより長い中間焼きなましステップを行う。次に、連続した冷間加工を続け、好ましくは3-30%の減少率を漸増させて続ける。所望の冷間加工が完了した後、例えば、固定具で保持し、部品を $A_f$  温度以上に再加熱したときにいつでも永続的可逆性形状記憶作用が得られる十分な温度に加熱することにより、所望の形状に成形する。

【0022】本発明の一般的な性質を上記したが、以下の実施例によりさらに説明する。本発明はこれらの具体例に限定されるものではなく、当業者に認められる種々\*

### 第I表

at.% Hf	at.% Ti	at.% Ni	$M_p$ (°C)	$A_p$ (°C)
0.0	51.0	49.0	69	114
0.5	50.5	49.0	62	104
1.0	50.0	49.0	69	109
1.5	49.5	49.0	60	105
3.0	48.0	49.0	76	122
5.0	46.0	49.0	80	134
8.0	43.0	49.0	86	156
10.0	41.0	49.0	120	175
11.0	40.0	49.0	129	186
15.0	36.0	49.0	203	250
20.0	31.0	49.0	307	359
25.0	26.0	49.0	395	455
30.0	21.0	49.0	525	622

上記の各合金についての各元素の重量を先ず合金の式から計算し、次に原材料の重さを計った。次に原材料を、機械的真空ポンプ及び動力源を有する炉に入れた。アーク融解法で合金を製造した。次に、サンプルを融解させ、全部で6回フリップして均質なボタン形合金を確実に得た。

【0025】第I表に示す原子%は最初の組成を示すものであり、鑄放しの分析した合金ボタンの組成ではないと理解すべきである。アーク融解は1つ以上の合金成分を揮発させ、この作用はTiに対して最も顕著である可能性が高いと思われる。従って、鑄放し合金ボタンの合金組成は第I表に示したものとは異なる可能性がある。

【0026】1090型または2110型DuPontコントローラのいずれかを用いる、DuPont990 DSCセル内での示差走査熱量測定 (Differential Scanning Calorimetry) (DSC) を使用して、鑄放し合金ボタンのサ

\*の変更を実施できるものと理解されよう。

【0023】

【実施例】

実施例1

高純度Ni及びTiの棒と実質的に純粋な(99.7%, 3.1重量%はジルコニウム)Hfの棒またはワイヤーを使用して、ニッケル(Ni)、チタン(Ti)及びハフニウム(Hf)の種々の組成を有する三元合金を製造した。製造した合金の種々の組成を鑄放し変態温度と共に第I表に示す(at.%は原子%を示す)。

【0024】

【表1】

ンプルを変態温度について分析した。10mg(±1.0mg)のサンプルを10℃/分の一定の走査速度で操作した。

【0027】本発明合金の1つであるNi<sub>49</sub>Ti<sub>41</sub>Hf<sub>10</sub>のDSCプロットを図1に示す。この合金組成では、120℃のマルテンサイトピーク( $M_p$ )温度及び175℃のオーステナイトピーク( $A_p$ )温度が得られた。第I表に示す各合金組成物について、第1図に示したものと同様のDSCプロットが得られた。示した合金については、約900-950℃で完全焼きなまし状態が得られた。

【0028】図2は49原子%のNiを有する本発明Ni-Ti-Hf合金に対するハフニウム含量の作用を示している。Hf含量が約1.5原子%より大きい本発明合金の変態温度はハフニウム含量の増加に伴い実質的に上昇することが判った。約10-11原子%のハフニウ

ムで、変態温度は劇的に上昇する。

【0029】慣用法に従い標準ロックウェルインデントーを使用して、第I表に示す合金の各々のサンプルについて硬さ試験を行った。図3に示すように、これらの合金のロックウェル硬さ(HR<sub>c</sub>)は約40から約55の範囲であり、本発明合金は表面押し込みに耐性であること、及びこのような耐性がハフニウム含量の増加に伴い増すことを示している。

## \* 第II表

at.% Hf	at.% Ti	at.% Ni	M <sub>p</sub> (°C)	A <sub>p</sub> (°C)
10.00	50.00	40.0	108	168
10.00	44.00	46.0	108	168
10.00	43.00	47.0	111	172
10.00	42.00	48.0	103	167
10.0	41.0	49.0	120	175
10.00	40.00	50.0	104	168
10.00	39.75	50.25	53	107
10.00	39.50	50.5	-6	57
10.00	39.00	51.0	<-20	35

約40から約50原子%のニッケル含量は本発明合金の変態温度にほとんど影響しないことが判る。変態温度はNiが約50原子%以上になると急速に低下し始める。

### 【0032】実施例3

第II表に示す組成を有する他のニッケル含量の高い※30

## 第IV表

at.% Hf	at.% Ti	at.% Ni	M <sub>p</sub> (°C)	A <sub>p</sub> (°C)
25.0	25.0	50.0	405	430
25.0	24.5	50.5	308	477
15.0	34.75	50.25	184	234
12.5	37.25	50.25	124	174

前記の結果は、Hfの添加も50原子%以上のNiを含む二元合金の変態温度を上昇させることを示している。

### 【0034】実施例4

実施例1の手順に従ってNi<sub>49</sub>Ti<sub>41</sub>Hf<sub>10</sub>合金の20gのインゴットを製造した。このインゴットは長さ約31mm、幅8mm及び高さ7mmであった。3mm×3mmの断面積を有するインゴットの一部を、角の丸い角

### \*【0030】実施例2

10原子%のHfと、種々の含量のニッケル及びチタンを有する三元Ni-Ti-Hf合金を実施例1の合金組成物と同様の方法で製造した。これらの合金の組成及び鑄放し変態温度は第I表に示し、図4にプロットしてある。

### 【0031】

### 【表2】

※三元合金組成物も先の実施例と同様の方法で製造した。

実施例1に記載の方法に従って実施した熱分析の結果得られたピーク変態温度も示す。

### 【0033】

### 【表3】

型グループを有する2つのハイローリングミルを使用して、約900℃の再結晶温度以上で6回、各回約10%の断面積減少率で熱間加工した。サンプルは各圧下の間に十分再加熱した。次に、サンプルを数回冷間加工し、断面積を約15%減少させ、700℃で約5分間中間焼きなましを行った。その後、合金を冷間加工し、最初に約13%、次に約25%断面積を減少させた。次に、6

50℃に約1時間加熱して合金の中間焼きなましを行った。ついで、合金を冷間加工し、断面積を15%減少させてから、2度目には23%減少させた。次に、得られた冷間加工サンプルを固定具に入れ、各々を約550℃から700℃の温度で1時間の記憶付与熱処理にかけた。DSCプロットは図5に示す。図から判るように、変態温度は約600℃を超える記憶付与熱処理温度で一定になり始める。

#### 【0035】実施例5

実施例4で製造したワイヤーの2つの断片を575℃で熱処理した。次に、これらの断片をオーステナイト完了温度を超える温度及びマルテンサイト相で引張り試験した。各々208℃及び75℃でのオーステナイト相

(A)及びマルテンサイト相(M)についてのこれら試験の応力-歪の結果を図6に示す。

#### 【0036】実施例6

実施例1の手順に従って、ジルコニウム及びハフニウムの両方を含有するサンプルを形成し、分析した。結果を図7に示す。HfとZrは同じ原子%使用する。変態温度はNi-Ti-Zr三元合金でもHf置換によりNi-Ti-Zr三元合金より高くなることが判る。驚くべきことに、Ni-Ti-Hf-Zr四元合金の変態温度は対応のNi-Ti-Hf三元合金の変態温度と近い。

【0037】上記の記述は本発明の好適実施態様を示すものであり、本発明は示した具体的な形に限定されるものではないと理解されよう。特許請求の範囲に示す本発明の範囲を逸脱することなく本明細書に記載の具体的説明を変更することができる。例えば、本発明合金から作成した合金は特定な工程順序で形成するよう述べている

が、本発明合金は他の方法で加工でき、また他の機能性エレメントの形成にも使用できると理解すべきである。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明合金Ni<sub>49</sub>Ti<sub>41</sub>Hf<sub>10</sub>についての、温度に対する熱(mW)の示差走査熱量測定(DSC)プロットである。

【図2】式Ni<sub>49</sub>Ti<sub>51-B</sub>Hf<sub>B</sub>〔式中、BはプロットしたHfの原子%である〕の、ニッケル含量が一定である本発明合金のオーステナイト変態ピーク温度A<sub>p</sub>に対するハフニウム含量の作用を示す、温度対Hfの原子%のグラフである。

【図3】図2の説明に記載の合金についての、ロックウェル硬度対ハフニウムの原子%のグラフである。

【図4】式Ni<sub>A</sub>Ti<sub>90-A</sub>Hf<sub>10</sub>〔式中、AはプロットしたNiの原子%である〕を有する本発明合金の変態ピーク温度に対するニッケル含量の作用を示す、温度対Niの原子%のグラフである。

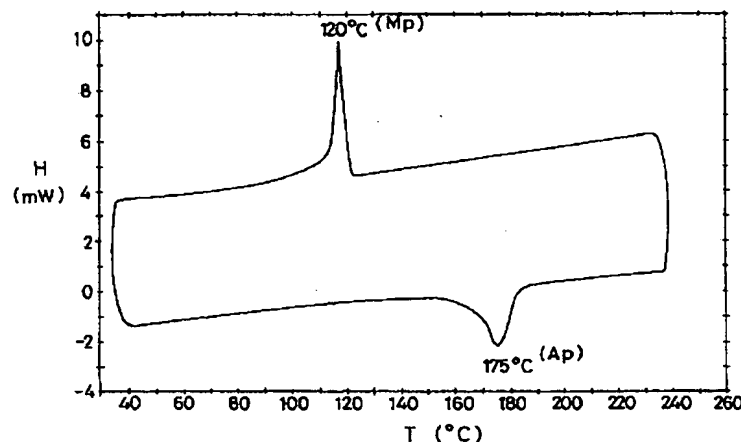
【図5】記憶付与温度550℃、575℃、600℃、650℃及び700℃で1時間熱処理した本発明のNi<sub>49</sub>Ti<sub>41</sub>Hf<sub>10</sub>合金から形成した約30%冷間加工したワイヤーについて得られた、オーステナイト変態ピーク温度A<sub>p</sub>及びマルテンサイト変態ピーク温度M<sub>p</sub>対熱処理温度のグラフである。

【図6】式Ni<sub>49</sub>Ti<sub>41</sub>Hf<sub>10</sub>を有する本発明物品の応力σ(psi)対歪ε(伸び%)をプロットしたグラフである。

【図7】ジルコニウムを含有する別の合金を示す、図2と同様のグラフである。

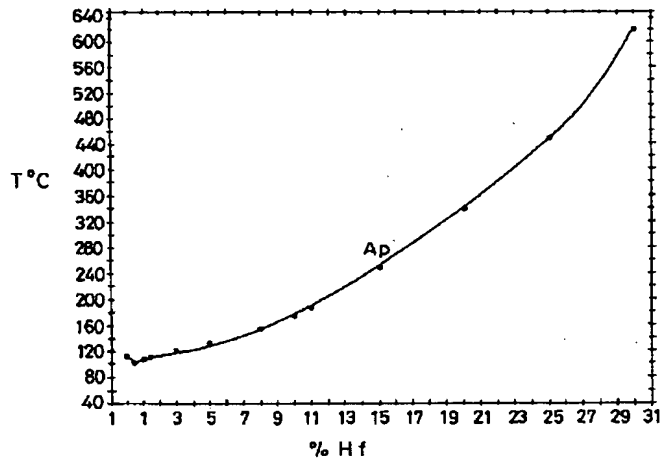
【図1】

図1



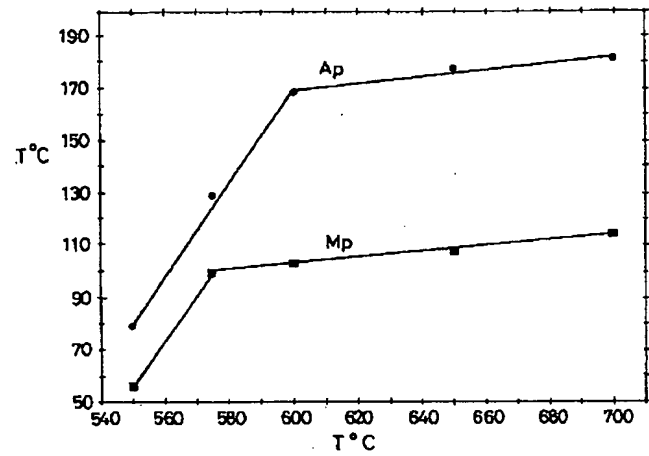
【図 2】

図 2



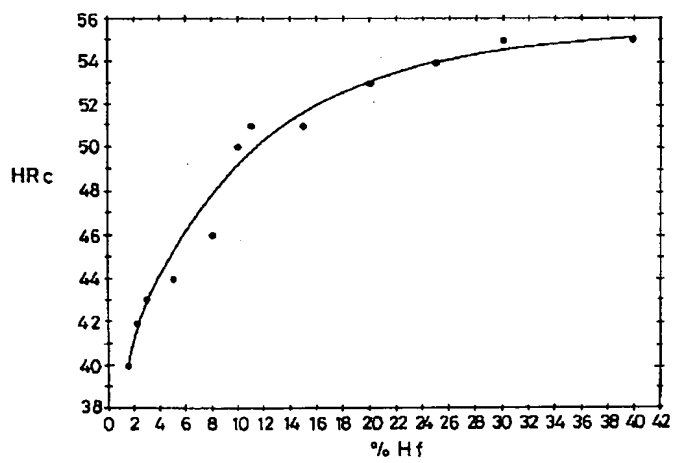
【図 5】

図 5



【図 3】

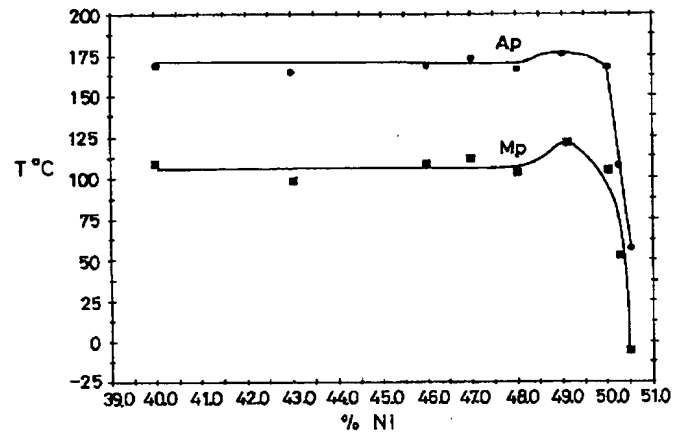
図 3





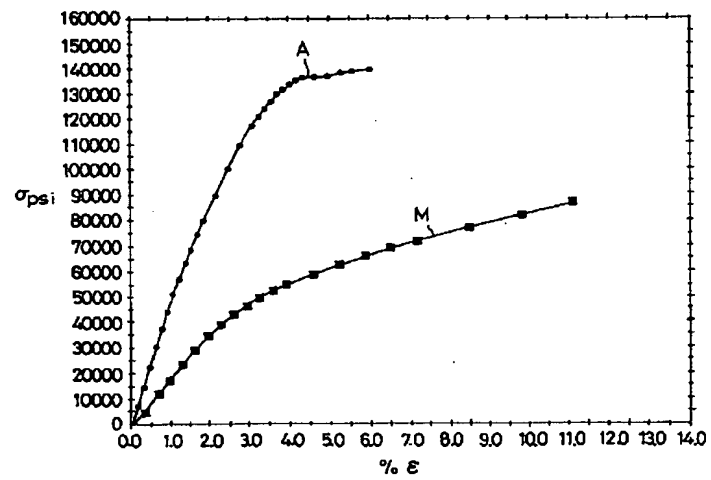
【図 4】

図 4



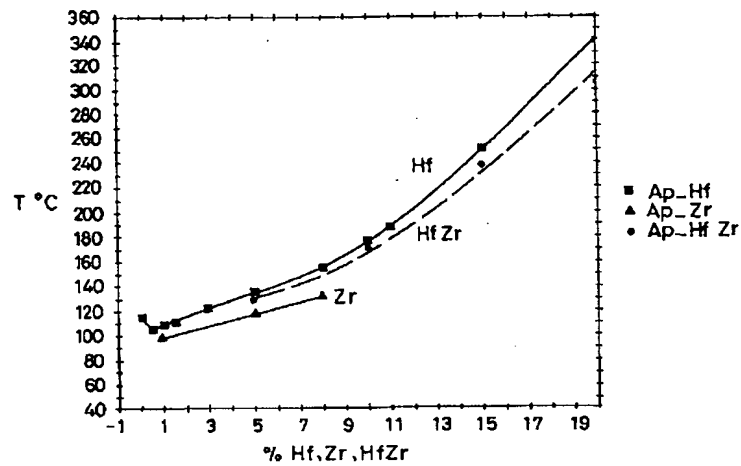
【図 6】

図 6



【図7】

図 7



フロントページの続き

(72) 発明者 ポール・イー・トーマ  
 アメリカ合衆国、ウイスコンシン・53012、  
 シダーバーグ、ウインザー・ドライブ・ウ  
 エスト・52・ノース・764

(72) 発明者 ミン・ユアン・カオ  
 アメリカ合衆国、ウイスコンシン・53217、  
 フォックス・ポイント、ノース・モホー  
 ク・ロード・7444

(72) 発明者 デビット・アール・アングスト  
 アメリカ合衆国、ウイスコンシン・53227、  
 ウェスト・アリス、サウス・ワンハンドレ  
 ッド・アンド・タウンティファースト・ス  
 トリート・3209